

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 06 DEC 2004

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年11月12日

出願番号  
Application Number: 特願2003-382717  
[ST. 10/C]: [JP2003-382717]

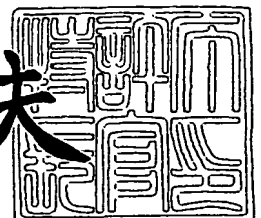
出願人  
Applicant(s): スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 1033961  
【提出日】 平成15年11月12日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C09J 7/02  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県相模原市南橋本 3-8-8 住友スリーエム株式会社内  
    【氏名】 野田 一樹  
【特許出願人】  
    【識別番号】 599056437  
    【氏名又は名称】 スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー  
【代理人】  
    【識別番号】 100099759  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 青木 篤  
    【電話番号】 03-5470-1900  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100077517  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 石田 敬  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100087413  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 古賀 哲次  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100111903  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 永坂 友康  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100082898  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 西山 雅也  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 209382  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9906846

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護する半導体表面保護方法であって、

放射線の照射又は加熱により硬化する流動体の表面保護層を介して、前記半導体ウエハの回路面を、ポリマーフィルム材料に接合させること、及び、

前記表面保護層を硬化させること、  
を含む、半導体表面保護方法。

**【請求項 2】**

半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護する半導体表面保護方法であって、

室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は流動体となる温度よりさらに高い温度まで加熱することにより、硬化する表面保護層をポリマーフィルム材料上に形成した前記ポリマーフィルム材料を含む表面保護シートを提供すること、

前記表面保護シートを加熱して表面保護層を有効に流動体とすること、

前記半導体のウエハの回路面を、流動化された表面保護層と接触するように配置すること、及び、

前記表面保護層を硬化させること、  
を含む、半導体表面保護方法。

**【請求項 3】**

半導体ウエハの裏面研削工程の間に半導体ウエハの回路面を保護するための表面保護シートであって、

室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は流動体となる温度よりさらに高い温度まで加熱することにより、硬化する表面保護層をポリマーフィルム材料上に形成した前記ポリマーフィルム材料を含む表面保護シート。

**【請求項 4】**

前記表面保護層の硬化の前に、周波数 10 Hz、歪み 0.04%、昇温速度 3℃/分として粘弾性測定装置で測定したときに、保護層は室温 (20~25℃) でせん断損失弾性率 ( $G''$ ) がせん断貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 未満であり、30~100℃ではせん断損失弾性率 ( $G''$ ) がせん断貯蔵弾性率 ( $G'$ ) より大きく、且つ、表面保護層の硬化後に、周波数 1 Hz、歪み 0.04%、昇温速度 5℃/分として粘弾性測定装置で測定したときに、表面保護層は 50℃で引張貯蔵弾性率 ( $E'$ ) が  $5 \times 10^7$  Pa 以上である、請求項 3 記載の表面保護シート。

**【請求項 5】**

表面保護層は、分子内に 2 個以上のエチレン系不飽和部分を有する少なくとも 1 種のラジカル重合性化合物であって、

(1) 室温 (20~25℃) で結晶またはワックス状である、イソシアヌール酸誘導 (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール誘導 (メタ) アクリレート又はビスフェノール A 誘導 (メタ) アクリレートである (メタ) アクリル系低分子量化合物、及び、

(2) 分子量 10000 以上の室温 (20~25℃) で固体状であるウレタン (メタ) アクリレート樹脂、及び、

(3) 室温 (20~25℃) で固体状である分子量 1000 以上の以下の樹脂：フェノールノボラック型エポキシ (メタ) アクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ (メタ) アクリレート樹脂、ビスフェノール A エポキシジ (メタ) アクリレート樹脂、からなる群より選ばれるラジカル重合性化合物を含む、請求項 3 又は 4 記載の表面保護シート。

**【請求項 6】**

表面保護層はラジカル重合開始剤をさらに含む、請求項 5 記載の表面保護シート。

**【請求項 7】**

表面保護層は、分子内に 2 個以上のカチオン重合性基を有する少なくとも 1 種のカチオン重合性化合物であって、

(1) 室温 (20~25℃) で結晶またはワックス状である、ヒドロキノンジグリシジルエーテル又はジグリシジルテレフタレートから選ばれるエポキシ系低分子化合物と、

(2) 分子量 1000 以上で室温で固体状であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、からなる群より選ばれるカチオン重合性化合物を含む、請求項 3 又は 4 記載の表面保護シート。

【請求項 8】

表面保護層はカチオン重合開始剤をさらに含む、請求項 7 記載の表面保護シート。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 半導体表面保護シート及び方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体ウエハの裏面研削工程の間に半導体ウエハの回路含有面を保護する半導体表面保護方法及び半導体表面保護シートに関する。本発明は、より詳細には、半導体ウエハを極薄まで裏面研削することを可能にし、又は、ハンダバンプなどの高い突起を回路面上に有する半導体ウエハの裏面研削を可能にする半導体表面保護方法及び半導体表面保護シートに関する。

【背景技術】

【0002】

半導体ウエハの薄型化（本明細書中、「研削」とも呼ぶ）は、従来から、表面保護シートでウエハの回路面を保護し、回路面とは反対側の裏面を研削する、いわゆる裏面研削方法で行われる。現在、産業レベルでのシリコンウエハの肉厚は一般的には $150\mu\text{m}$ であるが、益々、薄型化されたウエハが求められるようになってきている。さらに薄い肉厚までウエハを薄型化していく場合、研削面（裏面）が回路面の凹凸の影響で不均一になる現象、すなわち、回路パターンの裏面転写現象が顕著になる。裏面転写現象が生じる原因は以下のように説明される。現在使用されている感圧接着性の表面保護シートは半導体ウエハの回路の凹凸に対する追従性には限界がある。このため、粘着剤層と回路面の間に隙間（空気ポケット）が介在することになり、ウエハはその領域では粘着剤（保護層）によって直接支持されていない。研削によりウエハを極薄化していくときに、支持されていないスクライプライン（ストリート）では空気ポケットを圧縮しながら回路ダイ間でウエハは垂直方向に移動して、結果としてこの領域では研削されず、他の部分より厚くなる。一方、バンプなどの硬い突起部がある場合には、ウエハはより削られて、結果として他の部分より薄くなる。この現象は、ウエハの仕上げ厚みが $150\mu\text{m}$ 以上の場合は、問題にならないが、 $100\mu\text{m}$ を超えてウエハを薄くする場合（特に $50\mu\text{m}$ 以下の厚みに仕上げる場合）や、バンプ等のウエハ回路面の高い突起が著しく大きい場合は（例えば、 $100\mu\text{m}$ 以上の場合）、ウエハの抗折強度を大きく下げるだけでなく、ひどい場合には研削中にウエハを破損させることさえある。また、 $50\mu\text{m}$ 付近までウエハを薄く削っていく場合、ウエハのエッジ欠けや、ウエハ・表面保護層間への研削水の進入が問題となるが、この原因も、表面保護シートのウエハのエッジに対する密着性の欠如によるものであった。また、ウエハの薄型化と並び、バンプに代表される $100\mu\text{m}$ 以上の突起を回路面上に有する半導体ウエハでは、典型的な半導体表面保護シートを貼り付けて行う研削そのものが困難であった。

【0003】

従来の表面保護シートは、一般に、ポリマーフィルム材料上に表面保護層として粘着剤層を有するシートである。粘着剤は回路面の凹凸に追従するように低弾性率を有するように設計されている。しかしながら、この傾向が強すぎると、シートをウエハからピール除去する際に、大きな応力がウエハに掛かり、破損につながる。そこで、シートをピールする前に、紫外線などのエネルギー線を照射することにより粘着剤を硬化し、ウエハ・保護シート間の接着力を低下させるエネルギー線易剥離型保護シートが開発された。しかしながら、研削の間に粘着剤層が未硬化の状態では柔軟すぎて研削中にウエハが破損するという問題がある。

【0004】

特許文献1は、上記のようなエネルギー線易剥離型保護シートを回路が形成されたウエハに貼り付け、エネルギー線で粘着剤層を硬化した後に、ウエハの裏面研削を行う、ウエハ研削方法を開示している。しかしながら、粘着剤は、流動体ではないため、ウエハ回路面の凹凸に対する追従性が十分ではない。

【0005】

一方、特許文献2には、ホットメルト型の半導体表面保護シートが開示されている。6

0～100℃に加熱することにより熔融し、流動性を示すホットメルト型シートは、回路面の凹凸に追従し、優れた研削性を示すことができる。しかしながら、このシートは、温度が融点を上回ると繰り返し熔融する。半導体ウエハは、一般に、保護シートと貼り合わされた後に、チップを固定するために使用するフィルム、すなわち、ダイアタッチメントフィルム (Die Attachment Film (以後、「DAF」とも呼ぶ) の貼り合わせ工程や、スパッタリングによる金属膜形成工程の間に加熱工程などを受けることがある。その結果、それらの工程における温度上昇によって、保護シートが再熔融するという不具合が発生していた。

#### 【0006】

【特許文献1】特開平11-26406号公報

【特許文献2】特開2000-38556号公報

#### 【発明の開示】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0007】

そこで、本発明の目的は、半導体ウエハの回路面の凹凸に対する追従性が十分にある材料であって、かつ研削時の支持体として十分な剛性を有し、繰り返しの温度上昇で流動化しない材料を用いた半導体表面保護方法及びかかる方法に用いることができる表面保護シートを提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0008】

一般に、本発明は半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護する半導体表面保護方法であって、放射線の照射又は加熱により硬化する流動体の表面保護層を介して、前記半導体ウエハの回路面を、ポリマーフィルム材料に接合させること、及び、表面保護層を硬化させることを含む、半導体表面保護方法を提供する。

本発明は、その1つの態様において、半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護する半導体表面保護方法であって、室温で流動体であるか又は加熱により流動体となりかつ放射線の照射もしくは加熱により硬化する表面保護層を介して、前記半導体ウエハの回路面を、ポリマーフィルム材料に接合させること、及び、前記半導体表面保護層を硬化させることを含む、半導体表面保護方法を提供する。

#### 【0009】

本発明は、もう一つの態様において、半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護する半導体表面保護方法であって、室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は流動体となる温度よりさらに高い温度まで加熱することにより硬化する表面保護層をポリマーフィルム材料上に形成した前記ポリマーフィルム材料を含む半導体表面保護シートを提供すること、前記保護シートを加熱して表面保護層を流動体とすること、前記半導体のウエハの回路面を、流動化された表面保護層と接触するように配置すること、及び、前記表面保護層を硬化させることを含む、半導体表面保護方法を提供する。

#### 【0010】

本発明は、さらに別の態様において、半導体ウエハの裏面研削工程の間にウエハの回路面を保護するための表面保護シートであって、

室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は流動体となる温度よりさらに高い温度まで加熱することにより、硬化する表面保護層をポリマーフィルム材料上に形成した前記ポリマーフィルム材料を含む表面保護シートを提供する。

#### 【発明の効果】

#### 【0011】

上記の方法では、表面保護層が流動体の状態でウエハの回路面と接触するので、回路面に形成された表面プロファイルに対する追従性が十分に確保される。十分な追従性をもった保護層は硬化されて高い剛性を発現し、ウエハの回路面を保護する。また、保護層は一

且硬化されると、続いて行なわれるダイアタッチメントフィルム貼り合わせ工程やスパッタリングによる金属膜形成工程などの加熱工程時に再流動することがない。

上記の保護方法は上記の表面保護シートを用いて行なうことができる。

#### 【0012】

なお、本明細書において、用語「流動体」とは、試料の粘弾性プロファイルにおいて、せん断損失弾性率 ( $G''$ ) がせん断貯蔵弾性率 ( $G'$ ) を上回る状態を意味し、すなわち  $\tan \delta (=G''/G')$  が1以上である状態をいう。

#### 【0013】

本明細書中において、用語「せん断貯蔵弾性率 ( $G'$ )」及び「せん断損失弾性率 ( $G''$ )」は、それぞれ、硬化前の表面保護層材料のせん断貯蔵弾性率及びせん断損失弾性率である。せん断貯蔵弾性率及び損失弾性率は、周波数10Hz、歪み0.04%、昇温速度3℃/分として粘弾性測定装置を用いてチャート上に記録される。

より詳細には、試験サンプルとして表面保護層を直径25mm、厚さ0.6mmの小片とし、粘弾性測定装置 (ARES、レオメトリックス社製) を使用して測定された。

#### 【0014】

一方、用語「引張貯蔵弾性率 ( $E'$ )」及び「引張損失弾性率 ( $E''$ )」は、それぞれ、硬化後の引張貯蔵弾性率及び引張損失弾性率であり、引張貯蔵弾性率及び損失弾性率は周波数1Hz、歪み0.04%、昇温速度5℃/分として粘弾性測定装置を用いてチャート上に記録される。

より詳細には、試験サンプルとして表面保護層を22.7mm×10mm×50μmの小片とし、硬化後 (例えば、80W/cmの高圧水銀灯で3秒間紫外線照射後)、粘弾性測定装置 (SOLIDS ANALYZER RSAII、レオメトリックス社製) を使用して測定された。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0015】

以下において、図面を参照しながら本発明を詳細に説明する。

図1は、本発明による半導体表面保護方法の1態様についての第一のフローチャートを示す。

まず、流動体であって、光又は熱により硬化することができる表面保護層材料を用意する (工程 (a))。ここで、半導体表面保護層の材料は室温 (約20~25℃) において液体であっても、又は、室温において固体である材料を加熱により流動体としたものであってもよい。次に、ウエハ1の回路面2の上に表面保護層3材料を均一に塗布する (工程 (b))。次に、保護層3上にポリマーフィルム材料4を配置し (工程 (c))、紫外線光又は熱などを加えて保護層3を硬化させる (工程 (d))。上記の操作の際に、保護層3とウエハ1との間の界面、保護層3とポリマーフィルム材料4との界面、あるいは、保護層3中へ空気の混入が生じないように注意を要する。空気の混入があると、ウエハの研削面を平滑に保つことができず、ウエハを均一の厚さに薄く研削していくことができなくなり、又は、ウエハが研削時に破損してしまうことがあるからである。この一連の操作は真空中において行なうと、空気の混入を防止することができる。

#### 【0016】

図2は、本発明による半導体表面保護方法の別の態様についての第二のフローチャートを示す。

まず、室温 (例えば、約20~25℃) では固体状であり、且つ光照射又は高温への加熱により硬化することができる表面保護層3をポリマーフィルム材料4上に形成して半導体表面保護シート5を用意する (工程 (a))。このことは、溶液塗布及び乾燥法を用いて、又は、ホットメルトコーティング法によって行なうことができる。次に、表面保護シート5を、保護層3が流動体となるために十分な温度に加熱する (工程 (b))。流動体となった保護層3上にウエハ1を回路面2が保護層3と接触するように配置する (工程 (c))。その後、保護層3の冷却時に再び固体状となる (工程 (c'))。固体状物の再形成によって、ウエハ/保護シート積層体の取り扱いが容易になる。その後、紫外線光又は

熱などを加えて保護層3を硬化させる。もしも、熱を用いるならば、使用する温度は表面保護層の流動化温度に要求される温度よりも高い温度である（工程（d））。上記の一連の工程は第一のフローチャートに示す場合と同様の理由で同様に真空中で行なわれてよい。しかしながら、工程（b）の加熱及び工程（c）の接触は、より簡便には加熱ラミネータを用いても行なえることが判った。加熱ラミネータを用いる場合には、加熱により流動化した保護層3に対して、ウエハ1を端部から順次接触させることで空気の混入が防止される。

#### 【0017】

次に、本発明の表面保護シートについて説明する。

##### 表面保護層

1つの態様において、本発明の表面保護シートの表面保護層は室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は流動体となる温度よりさらに高い温度まで加熱することにより、硬化する材料である。ここで、用語「流動体」とは、上述のとおり、試料の粘弾性プロファイルにおいて、せん断損失弾性率（ $G''$ ）がせん断貯蔵弾性率（ $G'$ ）を上回る状態を意味し、すなわち  $\tan \delta (=G''/G') \geq 1$  である状態をいう。上記の固体状の表面保護層が流動体となる温度（流動化温度）は、好ましくは  $30 \sim 100^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは、 $35 \sim 60^\circ\text{C}$  程度である。 $\tan \delta = 1$  となる温度が  $100^\circ\text{C}$  をこえる場合には、表面保護シートを貼り付けるために  $100^\circ\text{C}$  以上での操作が必要となり、設備面及び生産性において不利になる。また、 $\tan \delta = 1$  となる温度が  $30^\circ\text{C}$  より小さい場合、特に室温（ $20^\circ\text{C}$ ）未満の場合、シートをロール状に巻いて保存する際の貯蔵安定性が悪くなる。また、硬化後の保護層は、好ましくは、 $50^\circ\text{C}$  での引張貯蔵弾性率（ $E'$ ）が  $5 \times 10^7 \text{ Pa}$  以上になる。このような弾性率であると、研削時の支持体として十分な剛性を確保でき、極薄で均一の厚さにウエハを研削することが可能になる。

別の態様において、表面保護層は室温で流動体であり、かつ、放射線を照射したときもしくは室温よりも高い温度に加熱したときに硬化する。

#### 【0018】

好適には、表面保護層は、分子内に2個以上のエチレン系不飽和部分を有するか、又は、2個以上のカチオン重合性基を有する重合性化合物を含んでなる。2個以上のエチレン系不飽和部分を有する表面保護層のための具体的な材料として、（1）トリシアクリロキシエチルイソシアヌレート、トリスメタクリロキシエチルイソシアヌレートなどのイソシアヌール酸誘導（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレートなどのペンタエリスリトール誘導（メタ）アクリレート、ビスフェノールAジメタクリレートなどのビスフェノールA誘導（メタ）アクリレートなどの室温（ $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ）で結晶またはワックス状の低分子化合物、（2）分子量  $10000$  以上の室温で固体状であるウレタン（メタ）アクリレート樹脂、又は、（3）分子量  $1000$  以上の室温（ $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ）で固体状である以下の樹脂：フェノールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ（メタ）アクリレート樹脂、ビスフェノールAエポキシジ（メタ）アクリレート樹脂、などのラジカル重合性化合物が挙げられる。

#### 【0019】

具体的な表面保護層のための材料として、さらに、（1）室温で結晶又はワックス状である、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、ジグリシジルテレフタレートなどのエポキシ系低分子化合物、（2）分子量  $1000$  以上の室温で固体状であるフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂などのカチオン重合性化合物を好適に用いることができる。

#### 【0020】

別の態様において、表面保護層は室温で流動体であり、かつ、放射線を照射したときに及び／又は室温よりも高い温度に加熱したときに硬化する。表面保護層のための材料は、各成分の配合後に、常温で固体として取り扱い可能であれば、常温で液状の重合性化合物を



含むこともできる。例えば、液体のラジカル重合性化合物としては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 6ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリレート化合物、エチレングリコールジビニルエーテルなどのビニルエーテル誘導体などが挙げられる。

#### 【0021】

また、液体のカチオン重合性化合物としては、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどのポリエポキシド含有化合物などが挙げられる。

#### 【0022】

上記表面保護層は、本発明の目的を損なわない量で、上記重合性化合物と共に、25～100℃の範囲に融点或いは軟化点を有する熱可塑性樹脂をさらに含んでよい。前記熱可塑性樹脂の代表的な例としては、低密度ポリエチレン（LDPE）、エチレン-アクリル酸エチル共重合体（EEA）、エチレン-酢酸ビニル共重合体（EVA）、アイオノマー樹脂（IONO）などのポリオレフィン系共重合体、ブタジエン系エラストマー、スチレン-イソブレン系エラストマー、エステル系エラストマーなどの熱可塑性エラストマー、メタクリル酸メチルなどのアクリル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体などのポリ塩化ビニル系樹脂、熱可塑性ポリエステル、ポリウレタンなどである。硬化前においては表面保護層が流動性を示す温度（ $T_{and} \geq 1$ ）を上げる又は調整する目的で使用される。また、硬化後においては保護層に柔軟性を付与することもできる。

#### 【0023】

また、上記表面保護層が放射線の照射により硬化する光硬化型の場合は、一般に、光を吸収してラジカルやカチオンを生じ重合反応を開始させる光開始剤を含む。具体的には、ラジカル重合開始剤として、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンジルジフェニルサルファイド、アゾビスイソブチルニトリル、ジベンジル、ジアセチル、アセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1、カチオン重合開始剤として、アリルジアゾニウム塩、アリルスルホニウム塩、アリルヨードニウム塩などが挙げられる。ラジカル重合開始剤又はカチオン重合開始剤の量は、特に限定されないが、通常、重合性化合物の質量を基準として0.1～10質量%である。

#### 【0024】

上記半導体表面保護層が加熱により流動化した後に、さらに加熱することで硬化する熱硬化型の場合は、保護層は、一般に、熱重合開始剤を含む。熱重合開始剤として、アゾビスイソブチルニトリル、過酸化ベンゾイルなどを含む。

#### 【0025】

またさらに、上記表面保護層は、充填剤、酸化防止剤、可塑剤等の添加剤を、流動性、硬化後の引張貯蔵弾性率などの特性を損なわない範囲で含んでもよい。なお、表面保護層の厚みは、半導体ウエハの回路含有面にある表面プロファイルの大きさよりも少なくとも10μm大きい範囲で任意に設定できるが、表面保護シート全体のトータル厚み均一性を考慮した場合、20～300μm（両端含む）、好ましくは30～200μm、より好ましくは50～150μmである。

#### 【0026】

ポリマーフィルム材料

1つの態様において、ポリマーフィルム材料は表面保護層を担持してシートとして提供することを可能とする。ポリマーフィルム材料としてはこの用途に適する厚み均一性をもつポリマーフィルムであれば特に限定されない。ただし、表面保護層を硬化するのに紫外

線もしくは可視光線などの放射線照射を使用する場合には、十分な紫外線（或いは可視光）を透過できるものである必要がある。例えば、ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステル、ポリプロピレンなどのポリオレフィン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂などが利用できる。フィルムの厚さは特に限定されないが、ウエハの回路化面から保護層とともにフィルムをピール剥離するのに適する曲げ柔軟性を有するものであることが好ましい。このためには、ポリマーフィルム材料は、通常、 $50 \sim 300 \mu\text{m}$ である。

#### 【0027】

##### 製造方法

1つの態様において、表面保護シートは、以下のとおりに製造される。表面保護層を形成する固体材料を加熱して（例えば、約 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ ）、流動体とする。この流動体層をナイフコーティングなどの適切な手段を用いてポリエステルフィルムなどの適切なポリマーフィルム材料上に均一に塗布し、それを放冷して、本発明の表面保護シートを形成することができる。あるいは、保護層の固体材料をメチルエチルケトン（MEK）などの適切な溶剤中に溶解させて塗布溶液とし、それを上記と同様にポリマーフィルム材料上に均一に塗布し、溶剤を蒸発させて本発明の表面保護シートを得ることもできる。

#### 【0028】

##### 表面保護シートの使用方法

1つの態様において、本発明の表面保護シートは、加熱後、又は加熱の間に半導体ウエハの回路面に密着させることによって、貼り合せることができる。また、真空チャンバーの中でシートとウエハ回路面を密着させることができる。これらの方法で、気泡の混入の無い完全な貼り合わせを実現できる。

表面保護シートでウエハの回路面を保護した形で、回路面とは反対側を研削してウエハを薄型化する。その後、研削された表面は研磨工程で加工される。研磨工程としては、通常この目的に用いられるケミカルエッチング、ケミカルメカニカルポリッシング（CMP）、ドライポリッシング等が挙げられる。さらにこの後、アプリケーションによってスパッタリングや蒸着等の金属膜形成工程や、チップを実装するために必要なダイアタッチメントフィルムの貼り合わせ工程を任意に行うことが可能である。これらの工程はいわゆる加熱工程であるが、本発明の表面保護シートは、十分な耐熱性を有しているので、これらの工程に耐えることができる。上記裏面処理工程を経て得られたウエハは、研削され仕上げられた面をダイシングシートに貼り合わされて固定された後、表面保護シートをピール除去することによってダイシングシート上に転写され、ダイシング工程に送られる。

#### 【0029】

以上、表面保護シートを用いた半導体表面保護方法を中心に説明してきたが、本発明の方法は図1に示したフローチャートに記載されるとおり、流動体の保護層を用いて行なうこともできる。この場合の保護層を構成する材料は上記の保護シートについて記載したものと同一の材料を使用することができるが、室温で流動体の材料であってもよい。したがって、室温で液状のラジカル重合性化合物、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 6ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジビニルエーテルなどのビニルエーテル誘導体、あるいは、室温で液状のカチオン重合性化合物、例えば、ソルビトールテトラグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテルなどのポリエポキシド化合物などを用いることができる。また、同様に、上記のような熱可塑性樹脂を含むこともできる。

#### 【0030】

本発明の表面保護シートは、半導体ウエハの回路面の保護に限らず、表面の凹凸に完全に追従する必要がある用途に効果的に応用されうる。

## 【実施例】

## 【0031】

## 1. 表面保護シートの保護層組成、保護シートの製造及び試験法

以下の配合組成の混合物を表面保護シートの保護層の材料として用いた。実施例1～3及び比較例の組成物は室温で固体状であった。例4の組成物は室温で液体であった。

## 1. 1. 保護層の組成

実施例1（紫外線硬化型固体保護層）

【表1】

化学名	商品名	重量百分率
ウレタンアクリレート	UV3520TL	76.1%
トリス（アクリロキシエチル）イソシアヌレート	M315	19.1%
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1	Irgacure369	4.8%
		100.0%

## 【0032】

実施例2（紫外線硬化型固体保護層）

【表2】

化学名	商品名	重量百分率
ウレタンアクリレート	UV3510TL	76.2%
ビスフェノールA型ジアクリレート	VR90	19.0%
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタノン-1	Irgacure369	4.8%
		100.0%

## 【0033】

実施例3（紫外線硬化型固体保護層）

【表 3】

化学名	商品名	重量百分率
ウレタンアクリレート	UV3510TL	57.1%
ビスフェノールA型ジアクリレート	VR90	38.1%
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	Irgacure369	4.8%
		100.0%

【0034】

実施例 4 (紫外線硬化型液体保護層)

【表 4】

化学名	商品名	重量百分率
ウレタンアクリレート	UV6100B	57.1%
1,6-ヘキサジオールジアクリレート	1,6-HX-A	38.1%
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	Irgacure369	4.8%
		100.0%

【0035】

比較例 (熱可塑性表面保護層)

下記表中、p b wは重量部を意味する。

【表 5】

化学名	商品名	重量百分率
ブチルアクリレート:2-ヒドロキシエチルアクリレート (70:30w/w) のコポリマー100 p b w とメタクリロイルオキシエチルイソシアネート30 p b wとの反応生成物	—	98.5%
トルエンジイソシアネートと2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)-1,3-プロパジオールから誘導された3官能イソシアネート	コロネートL	0.5%
2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1	Irgacure369	1.0%
		100.0%

【0036】

UV3510TL (日本合成化学 (株) )

UV3520TL (日本合成化学 (株))

1, 6-HX-A (共栄社化学 (株))

VR90 (昭和ハイポリマー (株))

M315 (東亜合成化学 (株))

Irgacure 369 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ)

コロネートL (日本ポリウレタン (株))

#### 【0037】

##### 1. 2. 表面保護シートの製造

###### A) 固体(室温で) 表面保護層

MEK (メチルエチルケトン) 中の表面保護層組成物の各々の70重量%固形分溶液を実施例1~3及び比較例の組成を用いて調製した。その後、これらの溶液を、厚さ100  $\mu\text{m}$  のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上にナイフコートし、炉内で100  $^{\circ}\text{C}$  で乾燥させて、厚さが約50  $\mu\text{m}$  の表面保護層を有する表面保護シートを提供した。

###### B) 液体 (室温で) 表面保護層

せん断速度1.86  $\text{秒}^{-1}$  で測定したときの室温での粘度が100センチポアズである実施例4の組成物を半導体ウエハ上にスピンコートした。得られた表面保護層は約50  $\mu\text{m}$  の厚さであった。

#### 【0038】

##### 1. 3. 貼り合わせ

###### A) 固体(室温で) 表面保護層

実施例の表面保護シートを、その縁部で、真空チャンバーの底面に保持されたガラスプレートに、表面保護層が露出するように各々テープ止めし、その後、熱風で70  $^{\circ}\text{C}$  に加熱し、表面保護層を高粘度液体状態に流動化させた。次に、回路パターン面が上に向いているシリコンウエハ上に真空チャンバーを下げて、その後、チャンバーを排気し、テープ止めされた保護シート/流動化表面保護層を有するガラスプレートを開放し、それをウエハの回路面と接触させた。真空チャンバーを除去し、そしてガラスプレートを表面保護シート/半導体ウエハ物品から外した。その後、ポリマーフィルム材料側から紫外線に暴露することで保護層を硬化させた。このことはフュージョンUVランプ (フュージョンシステム社、ガイザースバーグ、メリーランドから入手可能なLight Hammer LH6) を用いて、以下のとおりに8インチ半導体ウエハ上でUV強度分布を提供した: ウエハの中央部で約240ミリワット/ $\text{cm}^2$ 、ウエハの縁部で約150ミリワット/ $\text{cm}^2$ 。暴露時間は3秒間であった。

比較例の表面保護シートはハンドローラーを用いて約60  $^{\circ}\text{C}$  の温度でシリコンウエハの回路パターン面上で流動化させ、そして積層させた。

###### B) 液体 (室温で) 表面保護層

テープ止めしたポリエステルフィルムを有するガラスプレートを真空チャンバーの底部に固定した。次に、回路形成された上向きの表面を液体の表面保護層でカバーしたシリコンウエハ上に真空チャンバーを下げた。その後、チャンバーを排気し、次いでポリエステルフィルムをテープ止めしたガラスプレートを開放して、ウエハ上の液体の表面保護層にフィルムを接触させた。ポリエステルフィルムと液体の表面保護層との組み合わせはウエハ上に表面保護シートを形成した。真空チャンバーを除去し、そしてガラスプレートを表面保護シート/半導体ウエハ物品から外した。その後、保護層を上記のセクションAで記載したとおりにポリマーフィルム材料側から紫外線を暴露することで硬化した。

#### 【0039】

##### 1. 4. 裏面研削

実施例及び比較例の表面保護シートで回路パターン面を保護したシリコンウエハを、50  $\mu\text{m}$  仕上げで裏面研削した。

#### 【0040】

##### 1. 5. 耐熱試験

実施例及び比較例の表面保護シートで回路パターン面を保護したシリコンウエハを50

$\mu\text{m}$ 厚さに研削した。表面保護シートを有する研削されたウエハを、 $180^{\circ}\text{C}$ のホットプレート上に、ホットプレートと表面保護シートとが接触するようにして入れ、そこで3分間保持した。

#### 【0041】

##### 1. 6. 凹凸追従性の確認

シリコンウエハから保護シートを $180^{\circ}$ のピール角度で手で除去し、保護層表面プロファイルと、ウエハ回路面の表面プロファイルに触診粗さ計で測定した。

#### 【0042】

##### 1. 7. 粘弾性測定

せん断貯蔵弾性率 ( $G'$ ) 及びせん断損失弾性率 ( $G''$ ) は、周波数  $10\text{Hz}$ 、歪み  $0.04\%$ 、温度上昇モードで昇温速度  $3^{\circ}\text{C}/\text{分}$  として粘弾性測定装置 (ARES、レオメトリックス社より入手可能) を使用して測定した。未硬化の表面保護層の試験サンプルは、直径  $25\text{mm}$ 、厚さ  $0.6\text{mm}$  であった。引張貯蔵弾性率 ( $E'$ ) 及び引張損失弾性率 ( $E''$ ) は、周波数  $1\text{Hz}$ 、歪み  $0.04\%$ 、温度上昇モードで昇温速度  $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$  として粘弾性測定装置 (SOLIDS ANALYZER RSAII、レオメトリックス社より入手可能) を用いて測定した。硬化した表面保護層の試験サンプルは、 $22.7\text{mm} \times 10\text{mm} \times 50\mu\text{m}$  であった。

#### 【0043】

##### 2. 試験結果

##### 2. 1. 粘弾性プロファイル測定結果

#### 【表6】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
硬化前	$\tan \delta = 1$ となる温度	$35^{\circ}\text{C}$	$45^{\circ}\text{C}$	$43^{\circ}\text{C}$	N. A.
硬化後	$50^{\circ}\text{C}$ の貯蔵弾性率	$9 \times 10^8 \text{ (Pa)}$	$5 \times 10^7 \text{ (Pa)}$	$3 \times 10^8 \text{ (Pa)}$	$8 \times 10^7 \text{ (Pa)}$

##### 2. 2. 裏面研削

実施例1～4の保護シートで保護したウエハを  $50\mu\text{m}$  まで裏面研削したところ、回路パターンの裏面転写及びエッジ欠けが生じず、良好な研削結果が得られた。一方、比較例では、 $100\mu\text{m}$  まで研削したところで、既に回路パターンの裏面転写が見られ、研削を続けたところ、 $70\mu\text{m}$  の厚さでウエハ外周部の約半分でエッジ欠け (チッピング) が発生した。最終的に、 $50\mu\text{m}$  まで研削を続けたところエッジ部分から研削水が進入し、ウエハの大部分が破損した。

#### 【0044】

##### 2. 3. 耐熱試験

実施例1～4において、ウエハからの表面保護層のピール除去時に不具合は見られなかった。比較例はピール除去するのが困難であった。

#### 【0045】

##### 2. 4. 追従性の確認

実施例1～4において、半導体ウエハの回路面の表面プロファイルと、ウエハの回路面と接触した表面保護層の表面のプロファイルとが一致した。このことで、表面保護層の回路面凹凸への追従性が確認された。

#### 【0046】

本発明によると、表面保護層は半導体ウエハの回路面の凹凸に対する追従性が十分にあり、研削時の支持体として十分な剛性を有し、一方、繰り返しの温度上昇で流動化しない。それ故、約  $50\mu\text{m}$  程度の極薄まで裏面研削を行なっても回路パターンの裏面転写やウエハの破損などの問題を生じない。

1つの態様において、本発明の表面保護シートの表面保護層は、室温では固体状であり、シートとして供給可能であり、30～100℃に加熱すると、流動性をもつ液体接着剤状になるため、加熱後貼り合わせると、完全に回路面の凹凸に追従させることができる。また、ウエハのエッジでは、流体状態の表面保護層が表面張力で、エッジ端面に回りこむため、ウエハはエッジ端面まで保護層によって支持される。さらに、研削に先立って紫外線を照射することにより保護層は硬化し、高弾性率体材料となるため、液体のUV硬化型（又は熱硬化型）接着剤やワックスを用いて、硬い基板の上にウエハを貼り合わせ固定する方式と同様の、優れた研削性（回路面の凹凸の裏面転写やウエハのエッジ欠け、研削水の進入が無い）を示した。すなわち、本発明の保護シートでは、シート方式の簡便性と、ウエハをワックスや液体接着剤で支持基板を貼り合わせる方式の優れた研削性の両立が可能となった。

別の態様において、表面保護層は室温で液体として提供される。このような形態では、凹凸表面に直接的にコーティングし、次いで、ポリマーフィルムを液体表面につけ、次いで、硬化させて、除去可能なシート製品とすることができる。この態様は上記と同一の利点を提供する。

【図面の簡単な説明】

【0047】

【図1】本発明の1態様の半導体表面保護方法の第1のフローチャートである。

【図2】本発明の別の態様の半導体表面保護方法の第2のフローチャートである。

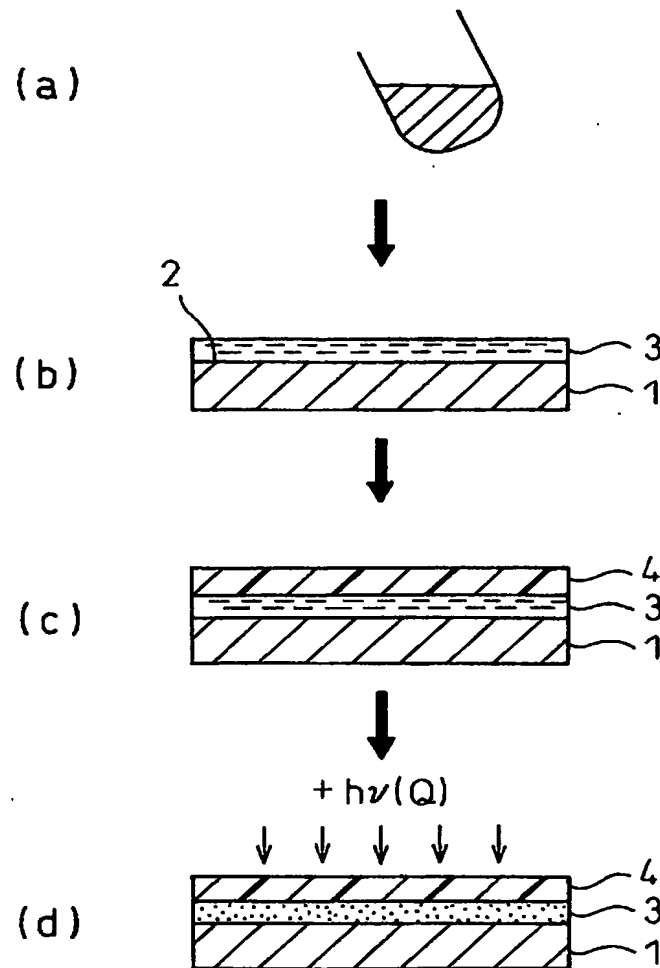
【符号の説明】

【0048】

- 1…ウエハ
- 2…回路面
- 3…保護層
- 4…ポリマーフィルム材料
- 5…表面保護シート

【書類名】 図面  
【図 1】

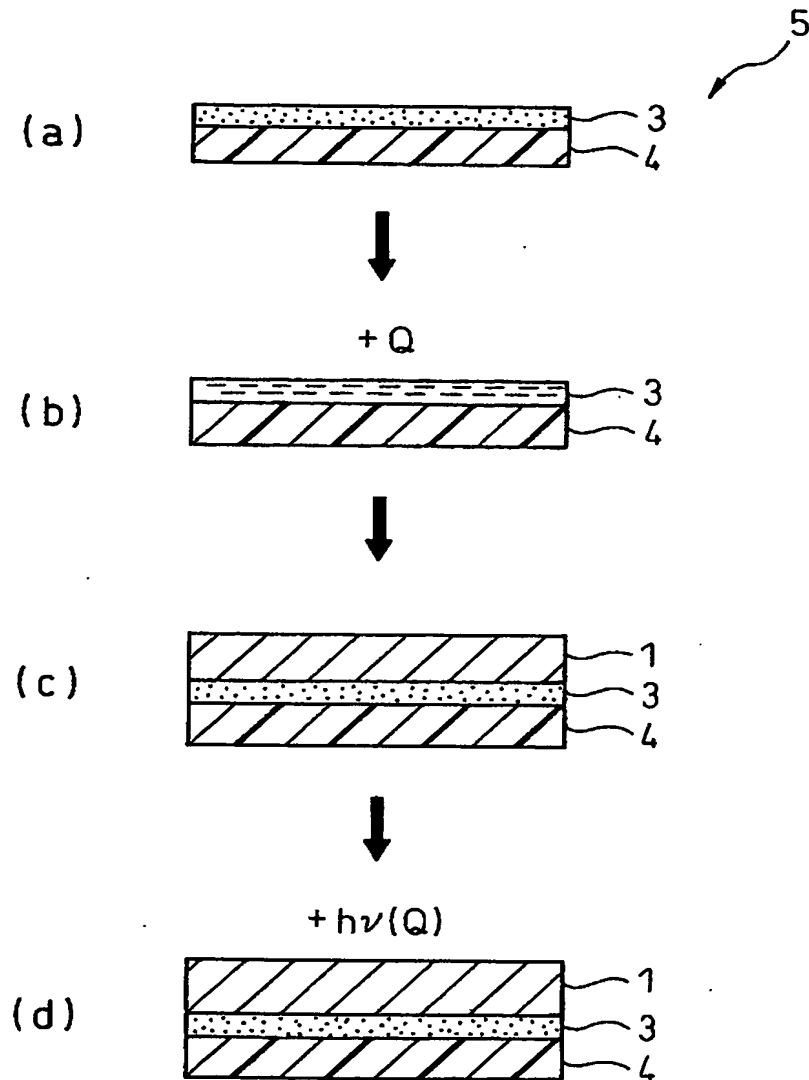
図 1





【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体ウエハの回路面の凹凸に対する追従性が十分にある材料であって、かつ研削時の支持体として十分な剛性を有し、繰り返しの温度上昇で流動化しない材料を用いた半導体表面保護方法及び表面保護シートを提供する。

【解決手段】 半導体ウエハの裏面研削工程の間に回路面を保護するための表面保護シートであって、室温では固体状であり、加熱することにより流動体となり、且つ放射線を照射すること又は加熱することにより硬化する表面保護層をポリマーフィルム材料上に有する表面保護シート。

【選択図】 なし

特願 2003-382717

出願人履歴情報

識別番号

[599056437]

1. 変更年月日

1999年 4月22日

[変更理由]

新規登録

住所

アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000, セント  
ポール, スリーエム センター

氏名

スリーエム イノベイティブ プロパティズ カンパニー